

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2001-048512

(43)Date of publication of application : 20.02.2001

(51)Int.Cl.

C01B 31/02  
C23C 16/26  
C23C 16/511

(21)Application number : 11-221708

(71)Applicant : ULVAC JAPAN LTD

(22)Date of filing : 04.08.1999

(72)Inventor : HIRAKAWA MASAOKI  
TANAKA CHIAKI  
MURAKAMI HIROHIKO  
YAMAKAWA HIROYUKI

**(54) PREPARATION OF PERPENDICULARLY ORIENTED CARBON NANOTUBE**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method by which carbon nanotubes can directly be prepared on a substrate, the average values of the diameter and length of the carbon nanotubes can be controlled and the carbon nanotubes can selectively prepared on the substrate or only in an optional site on the substrate and perpendicularly oriented relatively to the substrate.

**SOLUTION:** A carbon feed gas such as methane, ethylene or acetylene and hydrogen gas are used as introduction gases and carbon nanotubes are oriented in the perpendicular direction relatively to the substrate surface and prepared on the substrate surface of Ni, Fe, Co or an alloy composed of at least two kinds of the metals thereof by a plasma chemical vapor deposition(CVD) method. A glass or an Si wafer having an optional pattern comprising a metal and formed thereon is used as the substrate to carry out the CVD method and the carbon nanotubes are selectively prepared only in the patterned part.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-48512

(P 2 0 0 1 - 4 8 5 1 2 A)

(43)公開日 平成13年2月20日(2001.2.20)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C01B 31/02	101	C01B 31/02	101 F 4G046
C23C 16/26		C23C 16/26	4K030
16/511		16/511	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全6頁)

(21)出願番号 特願平11-221708

(22)出願日 平成11年8月4日(1999.8.4)

(71)出願人 000231464

日本真空技術株式会社  
神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

(72)発明者 平川 正明

茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真  
空技術株式会社筑波超材料研究所内

(72)発明者 田中 千晶

茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真  
空技術株式会社筑波超材料研究所内

(74)代理人 100060025

弁理士 北村 欣一 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】垂直配向カーボンナノチューブの作製方法

(57)【要約】

【課題】 基板上にカーボンナノチューブを直接作製すること、カーボンナノチューブの直径及び長さの平均値を制御すること、さらに、カーボンナノチューブを、基板上に又は基板上の任意の部位のみに選択的に、基板に対して垂直に配向して作製することを可能にする方法の提供。

【解決手段】 プラズマCVD法により、メタン、エチレン、アセチレン等の炭素供給ガスと水素ガスとを導入ガスとして用い、Ni、Fe、Co又はこれらの金属の少なくとも2種類からなる合金の基板表面上に、カーボンナノチューブを基板表面に対して垂直方向に配向させて作製する。基板として、ガラス又はSiウエハー上に、前記金属からなる任意のパターンを形成したものを、用いて上記CVD法を行い、このパターン部のみに選択的に、カーボンナノチューブを作製する。

(A)



(B)



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プラズマ CVD 法により、基板表面に、カーボンナノチューブを基板表面に対して垂直方向に配向させて作製することを特徴とするカーボンナノチューブの作製方法。

【請求項 2】 前記基板が、Ni、Fe、Co 又はこれらの金属の少なくとも 2 種類からなる合金の基板であることを特徴とする請求項 1 記載のカーボンナノチューブの作製方法。

【請求項 3】 前記プラズマ CVD 法を行う際の導入ガスが、炭素供給ガスと水素ガスとからなることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載のカーボンナノチューブの作製方法。

【請求項 4】 前記カーボンナノチューブの作製の際の炭素供給ガスの割合が、全導入ガス基準で 10 vol.% ~ 50 vol.% であることを特徴とする請求項 3 記載のカーボンナノチューブの作製方法。

【請求項 5】 前記炭素供給ガスがメタン、エチレン、アセチレン又はその混合物であることを特徴とする請求項 3 又は請求項 4 記載のカーボンナノチューブの作製方法。

【請求項 6】 前記プラズマ CVD 法を行う前の予備処理として、CVD 装置内に水素ガスのみを導入し、基板表面を水素エッチング処理して、基板表面をクリーニングしかつ活性化し、その後前記プラズマ CVD 法を行うことを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの作製方法。

【請求項 7】 前記基板として、カーボンナノチューブを作製できないガラス又は Si ウェハーの上に Ni、Fe、Co 又はこれらの金属の少なくとも 2 種類からなる合金で任意のパターンを形成したものをを用い、前記プラズマ CVD 法により、この任意のパターン形成基板表面上の該任意のパターンの部分のみに、カーボンナノチューブを基板表面に対して垂直方向に配向させて選択的に作製することを特徴とする請求項 1、又は請求項 3 ~ 請求項 5 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カーボンナノチューブの作製方法に関するものである。特に、基板に対して垂直に配向したカーボンナノチューブの作製方法及び基板上の任意の位置のみに、基板に対して垂直に配向したカーボンナノチューブを選択的に作製する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 1991 年にカーボンナノチューブが発見されて以来、このカーボンナノチューブはアーク放電法やレーザー蒸発法により作製されてきた。アーク放電法は、炭素の蒸発にアーク放電を利用するもので、2 本

のグラファイト電極を軽く接触させたり、1 ~ 2 mm 程度離れた状態でアークを飛ばすことで煤を作製する方法である。また、レーザー蒸発法は、電気炉の中に挿入した石英管の中央にグラファイトのターゲットを置き、1200℃に加熱したアルゴンガスを石英管に流し、ガスの流れの上流部からグラファイトに YAG レーザーを照射して、グラファイトを蒸発させ、電気炉の出口付近の石英管に煤を付着せしめる方法である。アーク放電法もレーザー蒸発法も、作製した煤を精製することによってカーボンナノチューブを得ている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 アーク放電法もレーザー蒸発法も、作製した煤を精製しなくては目的とするカーボンナノチューブを得ることができないという問題がある。しかも、精製したとしても、精製したカーボンナノチューブは、長さ、太さがばらばらで、孤を描いているものが大半であった。さらに、精製することにより、重量が精製前の数%まで減少してしまい、歩留りが悪いという問題もあった。

【0004】 本発明は、このような従来のカーボンナノチューブ作製法の問題点を解決するためになされたものであり、基板上に所望のカーボンナノチューブを直接作製することで、精製を行う手間を省くことを可能にし、また、カーボンナノチューブの適切な成長条件を選ぶことで、得られるカーボンナノチューブの直径、及び長さの平均値を制御することを可能にし、さらに、カーボンナノチューブを、基板に対して垂直に配向して作製することや、基板上の任意の部位にのみ選択的に作製することを可能にする方法を提供することを課題とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明のカーボンナノチューブの作製方法は、プラズマ CVD 法により、基板表面に、カーボンナノチューブを基板表面に対して垂直方向に配向させて作製することからなる。

【0006】 本発明のカーボンナノチューブの作製方法はまた、プラズマ CVD 法により、例えば、Ni、Fe、Co 又はこれらの金属の少なくとも 2 種類からなる合金の基板上で、あるいはガラスや Si ウェハー等のカーボンナノチューブを作製できない基板上の任意の部位に前記金属からなる種々の任意のパターンを形成した基板上で、メタン、エタン、エチレン、アセチレン又はその混合物等のような炭化水素系ガスである炭素供給ガスと水素ガスとを導入ガスとして用い、例えば、基板温度 500℃以上、成長圧力 100 Pa 以上、基板への印加電圧 100 V 以上の条件下で、所定の時間カーボンナノチューブを成長させることにより、基板全表面にあるいは該パターンの部分の表面のみに所望のカーボンナノチューブを作製することからなる。基板温度 500℃未満では、カーボンナノチューブの成長が得られず、成長圧力 100 Pa 未満では、カーボンナノチューブの実用的

な成長速度が得られず、基板への印加電圧 100 V 未満では、良質のカーボンナノチューブの成長が得られない。

【0007】前記炭素供給ガスの割合は、全導入ガス基準で 10 vol.% ~ 50 vol.% であることが望ましい。10 vol.% 未満だと水素ガスのエッチング効果が強すぎ、また 50 vol.% を超えると炭素供給ガス濃度が濃すぎて、マイクロ波導入部の石英の消耗が激しいという問題がある。前記プラズマ CVD 法を行う前の予備処理として、CVD 装置内に水素ガスのみを導入し、カーボンナノチューブの作製可能な基板の表面を水素エッチング処理して、基板表面をクリーニングしかつ活性化することが、効率良くナノチューブを成長させるためには好ましい。このクリーニングは、水素プラズマを発生させると低温で処理可能となるが、高温で水素ガス処理してもよい。

【0008】基板上への任意パターンの形成方法は特に制限されないが、例えば、スパッタ、メッキ、有機金属化合物の塗布後焼成等の方法で行うことが好ましい。また、このパターンの形状は特に制限されるわけではなく、直線でも曲線でも、あるいは点線でも、その他の任意の形状のものでよい。また、本発明で用いるプラズマ CVD 法は、好ましくは電界印加型プラズマ CVD 法である。カーボンナノチューブ作製可能な基板としては、鉄、ニッケル、コバルトなどの鉄系金属を含むものであれば使用可能であるが、例えば、SUS304、SUS302、SUS316 などのステンレス鋼、Ni と Fe を含む合金であるアンパー、パーマロイ、インコネル

(Henry Wiggins 社の登録商標；インコネル-600 基板はニラコ社製の商品名)、インパー (インパー-42 基板はニラコ社製の商品名)、コパール (ウェスチング・ハウス社開発；コパール基板はニラコ社製の商品名) などからなる基板を使用することが好ましい、これらは非常に安価である。

【0009】上記したように、本発明では、カーボンナノチューブを基板上に直接作製することで、精製を行う手間を省くことが可能になる。さらに、カーボンナノチューブを基板上に基板に対して垂直に配向して作製することが可能であり、また、カーボンナノチューブを基板上の任意の位置のみに選択的に作製することが可能であるため、カーボンナノチューブを電子材料、ナノテクノロジー、電子放出源などの分野で応用する際に、利用し易いという利点がある。

【0010】また、得られるカーボンナノチューブ長さは、基板の種類と成長反応時間を任意に選ぶことによって制御することができ、また、カーボンナノチューブの径は、ガラスや Si ウエハー上に成長させる場合には、その厚みで制御することができる。

【0011】

【実施例】次に、実施例により本発明を詳細に説明する

が、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0012】以下の実施例でカーボンナノチューブの作製に用いた電界印加型プラズマ CVD 装置の概略を図 1 に示す。真空室 1 内には陰極 2 及びこれと対抗してカソード電極 3 が配置され、陰極 2 上には基板 4 が載置される。真空室 1 には反応ガス源 (炭素供給ガス、水素ガス) 5、排気用真空ポンプ 6、マイクロ波プラズマ発生装置 7 を接続し、また、電極 3 に DC 電源 8 を接続するように構成されている。かかる構成をとることにより電界印加型プラズマ CVD 法により基板の表面にカーボンナノチューブを堆積せしめることができる。この CVD 装置としては、例えば S.Yugo et al. Appl. Phys. Lett., 58(1991)1038 に記載されている。

実施例 1

インコネル-600 基板 (ニラコ社製、商品名；縦 10 mm × 横 10 mm × 厚み 0.5 mm) を、図 1 に示すプラズマ CVD 装置の陰極 2 上に載置し、装置内を 1 Pa にして、30 分間放置した。その後、該 CVD 装置内に水素ガスのみを導入し、マイクロ波投入電力 500 W、基板温度 750 °C、基板印加電圧 150 V、圧力 100 Pa の条件で、15 分間水素エッチング処理を行い、基板表面のクリーニングと活性化を行った。次いで、炭素供給ガスとしてのメタンと水素ガスとを導入し、マイクロ波投入電力 500 W、基板温度 750 °C、基板印加電圧 250 V、成長圧力 4000 Pa の条件で、30 分間反応を行い、基板上にカーボンナノチューブを成長せしめた。その際の導入メタンの割合は、全導入ガス基準で 20 vol.% であった。得られたカーボンナノチューブの形成状態を示す走査型電子顕微鏡像の写真 (SEM 写真) である図 2(A) (10° 傾斜) 及び図 2(B) (側面からみた写真) から明らかなように、カーボンナノチューブは全て基板に対して垂直に成長していることが確認された。作製されたカーボンナノチューブは、直径約 100 nm、長さ 15 μm の多層ナノチューブであった。

実施例 2

SUS304 基板 (縦 10 mm × 横 10 mm × 厚み 0.5 mm) を、図 1 に示すプラズマ CVD 装置の陰極 2 上に載置し、装置内を 1 Pa にして、30 分間放置した。その後、該 CVD 装置内に水素ガスのみを導入し、マイクロ波投入電力 500 W、基板温度 750 °C、基板印加電圧 150 V、成長圧力 1000 Pa の条件で、15 分間水素エッチング処理を行い、基板表面のクリーニングと活性化を行った。次いで、炭素供給ガスとしてのアセチレンと水素ガスとを導入し、マイクロ波投入電力 500 W、基板温度 750 °C、基板印加電圧 250 V、成長圧力 3000 Pa の条件で、30 分間反応を行い、基板上にカーボンナノチューブを成長せしめた。その際の導入アセチレンの割合は、全導入ガス基準で 30 vol.% であった。得られたカーボンナノチューブの場合も、図 2

に示すSEM写真の場合と同様にナノチューブが基板に対して垂直に成長していることが確認された。作製されたカーボンナノチューブは、直径約100nm、長さ15 $\mu$ mの多層ナノチューブであった。

【0013】本実施例において、炭素供給ガスとして、アセチレンとメタンとの混合ガスを用いた場合も、上記と同様な結果が得られる。

#### 実施例3

ガラス基板(縦10mm×横10mm×厚み0.5mm)上の任意の位置に、Niからなるクロスライン(幅30 $\mu$ m×長さ1.0mm)をスパッタ法により形成せしめた基板を用意した。このNiクロスライン付ガラス基板を、実施例1と同じプラズマCVD装置の陰極2上に載置し、装置内を1Paにして、30分間放置した。その後、炭素供給ガスとしてのメタンと水素ガスを導入し、マイクロ波投入電力500W、基板温度750 $^{\circ}$ C、基板印加電圧250V、成長圧力3000Paの条件で、30分間反応を行い、基板上にカーボンナノチューブを成長せしめた。その際の導入メタンの割合は、全導入ガス基準で30vol.%であった。得られたカーボンナノチューブの形成状態を示すSEM写真(図3)から明らかなように、カーボンナノチューブは、Niクロスライン部の上だけに選択的に、基板に対して垂直に配向して成長しており、該クロスライン部以外の部分の上には作製されていないことが確認された。作製されたカーボンナノチューブは、直径約100nm、長さ15 $\mu$ m

の多層ナノチューブであった。

#### 【0014】

【発明の効果】本発明によれば、基板上に基板に対して垂直に配向したカーボンナノチューブを直接作製することができ、また、かかるカーボンナノチューブを基板の任意の部位のみに選択的に作製することもできるので、このカーボンナノチューブを電子材料、ナノテクノロジー、電子放出源などの分野で応用する際に、高性能化することが容易になる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～3で使用する電界印加型プラズマCVD装置の概略を示す側面図。

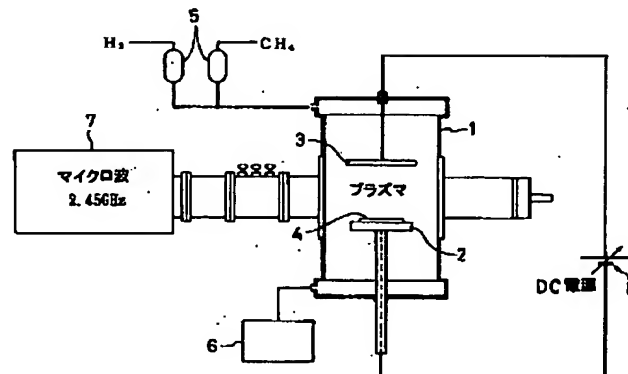
【図2】(A)実施例1で得られたカーボンナノチューブの形成状態を上方からみたSEM写真(10 $^{\circ}$ 傾斜)。(B)図1のカーボンナノチューブの形成状態を側面から見たSEM写真。

【図3】実施例3で得られたNiクロスライン付ガラス基板上に作製したカーボンナノチューブの形成状態を上方からみたSEM写真。

#### 【符号の説明】

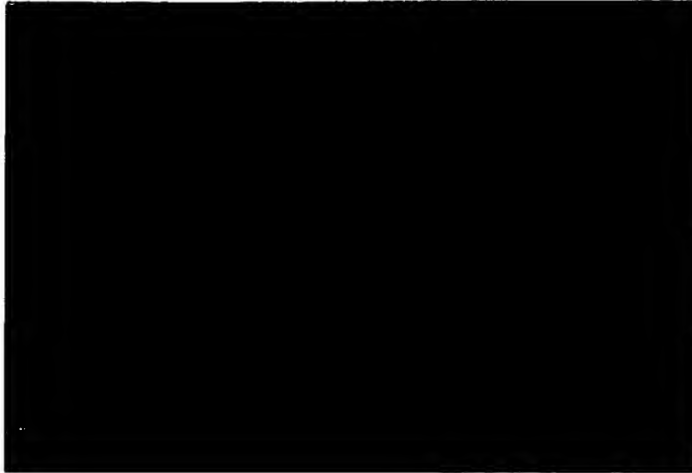
- |                 |            |
|-----------------|------------|
| 1 真空室           | 2 陰極       |
| 3 カソード電極        | 4 基板       |
| 5 反応ガス源         | 6 排気用真空ポンプ |
| 7 マイクロ波プラズマ発生装置 | 8 DC電源     |

【図1】



【図 2】

(A)



(B)



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 村上 裕彦

茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真  
空技術株式会社筑波超材料研究所内

(72)発明者 山川 洋幸

茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真  
空技術株式会社筑波超材料研究所内

Fターム(参考) 4G046 CA01 CB00 CB03 CC06

4K030 AA09 AA10 BA27 BB01 CA02

DA04 FA01 LA11